

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-310402

(43)Date of publication of application : 09.11.1999



(51)Int.Cl.

C01B 3/58
B01J 23/46
C01B 31/20
H01M 8/06

(21)Application number : 10-134588

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 27.04.1998

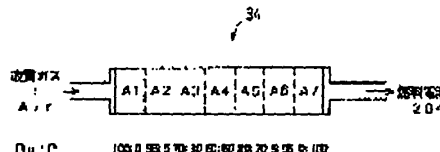
(72)Inventor : AOYAMA SATOSHI

(54) CARBON MONOXIDE CONCENTRATION REDUCING SYSTEM, CARBON MONOXIDE CONCENTRATION REDUCTION, AND PRODUCTION OF CARBON MONOXIDE SELECTIVELY OXIDATIVE CATALYST

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To further improve the activity of a carbon monoxide selectively oxidative catalyst so as to further broad the temperature range affording enough activity to promote carbon monoxide selective oxidation reaction.

SOLUTION: The system has such a scheme that a CO selective oxidation section 34 is packed with a CO selectively oxidative catalyst consisting of a metal catalyst composed of platinum and ruthenium and the interior of the section 34 is divided into seven zones A1 to A7 from the upstream toward the down stream side. The A1 zone has only ruthenium as catalytic metal, while the A7 zone only platinum, the A2 to A6 zones have mixtures thereof, respectively, so that the proportions of ruthenium are higher toward the upstream side, thereby, in the CO selective oxidation section 34, the temperature range affording enough high activity to promote CO selective oxidation reaction is wider toward the upstream zones.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]



of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-310402

(43) 公開日 平成11年(1999)11月9日

(51) Int.Cl.⁶
C 0 1 B 3/58
B 0 1 J 23/46
C 0 1 B 31/20
H 0 1 M 8/06

識別記号
3 0 1

F I
C 0 1 B 3/58
B 0 1 J 23/46
C 0 1 B 31/20
H 0 1 M 8/06

3 0 1 M
A
R

審査請求 未請求 請求項の数15 F D (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平10-134588

(22) 出願日 平成10年(1998) 4月27日

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町 1 番地

(72) 発明者 青山 智

愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内

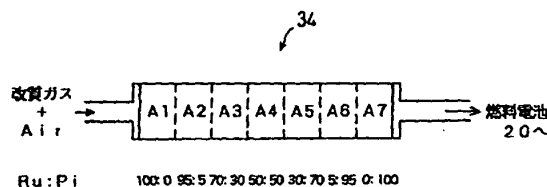
(74) 代理人 弁理士 下出 隆史 (外 2 名)

(54) 【発明の名称】 一酸化炭素濃度低減装置と一酸化炭素濃度低減方法および一酸化炭素選択酸化触媒の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 一酸化炭素選択酸化触媒の活性をより向上させ、一酸化炭素選択酸化反応を促進する活性が充分となる温度範囲をより広くする。

【解決手段】 CO選択酸化部34は、白金およびルテニウムからなる触媒金属を備えた一酸化炭素選択酸化触媒が充填されており、その内部は上流側から下流側に向かってA1～A7まで7つの領域に分割されている。A1領域ではルテニウムだけを触媒金属として備え、A7領域では白金だけを触媒金属として備えている。A2～A6領域では、触媒金属として白金とルテニウムとが混在する状態で備えられており、上流側の領域ほどルテニウムの割合が高くなっている。これによってCO選択酸化部34では、CO選択酸化反応を促進する活性が充分に高くなる温度範囲が、上流側の領域ほど高くなる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素と該水素よりも濃度が低い一酸化炭素とを含有する水素リッチガスと、酸素を含有する酸化ガスとの供給を受け、前記一酸化炭素を選択的に酸化する選択酸化反応を促進する一酸化炭素選択酸化触媒を用いて、前記水素リッチガス中の一酸化炭素濃度を低減する一酸化炭素濃度低減装置であって、

前記一酸化炭素選択酸化触媒は、

前記選択酸化反応を促進する触媒活性をそれぞれ有し、該触媒活性が所定のレベルよりも高くなり得る触媒温度の範囲を表わす活性温度範囲がそれぞれ異なる第1および第2の触媒金属を備え、

前記一酸化炭素濃度低減装置内の少なくとも一部において、前記第1および第2の触媒金属が混在する混在領域を形成し、

前記第1および第2の触媒金属は、前記混在領域においては、前記第1および第2の触媒金属が示すそれぞれの前記活性温度範囲の中間の温度であって、前記第1および第2の触媒金属が混在する際の混合比率に応じた温度が、前記混在領域における前記活性温度範囲となる触媒金属であり、

前記混在領域は、予め設定される該混在領域の触媒温度において、前記触媒活性が十分に高くなるように、前記混在領域における前記第1および第2の触媒金属の混合比率を定めたことを特徴とする一酸化炭素濃度低減装置。

【請求項2】 前記第1の触媒金属は白金（Pt）であり、前記第2の触媒金属はルテニウム（Ru）である請求項1記載の一酸化炭素濃度低減装置。

【請求項3】 前記一酸化炭素選択酸化触媒は、前記第1および第2の触媒金属を合金化することなく混在する状態で備える請求項1または2記載の一酸化炭素濃度低減装置。

【請求項4】 前記一酸化炭素選択酸化触媒を構成する前記第1および第2の触媒金属は、0.5nm～2nmの粒径を有していることを特徴とする請求項1ないし3いずれか記載の一酸化炭素濃度低減装置。

【請求項5】 請求項1記載の一酸化炭素濃度低減装置であって、

前記一酸化炭素濃度低減装置が備える前記一酸化炭素選択酸化触媒は、

前記混在領域において、前記水素リッチガスと前記酸化ガスの供給を受ける上流側領域と、一酸化炭素濃度が低減された前記水素リッチガスが排出される下流側領域とで、前記第1および第2の触媒金属の混合比率が異なり、前記上流側領域に備えられた前記一酸化炭素選択酸化触媒の方が、前記下流側領域に備えられた前記一酸化炭素選択酸化触媒に比べて、前記活性温度範囲が高いことを特徴とする一酸化炭素濃度低減装置。

【請求項6】 請求項5記載の一酸化炭素濃度低減装置

であって、

前記第1の触媒金属は白金（Pt）であり、前記第2の触媒金属はルテニウム（Ru）であり、

前記上流側領域に備えられる前記一酸化炭素選択酸化触媒の方が、前記下流側領域に備えられる前記一酸化炭素選択酸化触媒に比べて、前記第2の触媒金属であるルテニウム（Ru）が含有される割合が高いことを特徴とする一酸化炭素濃度低減装置。

【請求項7】 水素と該水素よりも濃度が低い一酸化炭素とを含有する水素リッチガスに対して、酸素を含有する酸化ガスを用いて、一酸化炭素を選択的に酸化する一酸化炭素選択酸化反応を促進する一酸化炭素選択酸化触媒であって、

前記一酸化炭素選択酸化反応を促進する活性を有する触媒金属を、所定の担体上に担持してなり、

前記触媒金属は、白金（Pt）とルテニウム（Ru）とを含有し、

前記触媒金属の粒径は、0.5～2nmである一酸化炭素選択酸化触媒。

【請求項8】 一酸化炭素を選択的に酸化する選択酸化反応によって、水素と該水素よりも濃度が低い一酸化炭素とを含有する水素リッチガス中の一酸化炭素濃度を低減する一酸化炭素濃度低減方法であって、

（a）前記選択酸化反応を促進する一酸化炭素選択酸化触媒を備える一酸化炭素低減部に、前記水素リッチガスと、酸素を含有する酸化ガスとを供給し、前記一酸化炭素選択酸化触媒の表面に、前記水素リッチガスと前記酸化ガスとを通過させて、前記水素リッチガスと前記酸化ガスとを前記選択酸化反応に供する工程を備え、

前記一酸化炭素選択酸化触媒は、

前記選択酸化反応を促進する触媒活性をそれぞれ有し、該触媒活性が所定のレベルよりも高くなり得る触媒温度の範囲を表わす活性温度範囲がそれぞれ異なる第1および第2の触媒金属を備え、

前記一酸化炭素低減部内の少なくとも一部において、前記第1および第2の触媒金属が混在する混在領域を形成し、

前記第1および第2の触媒金属は、前記混在領域においては、前記第1および第2の触媒金属が示すそれぞれの前記活性温度範囲の中間の温度であって、前記第1および第2の触媒金属が混在する際の混合比率に応じた温度が、前記混在領域における前記活性温度範囲となる触媒金属であり、

前記（a）工程における前記一酸化炭素低減部の運転温度に基づいて、前記触媒活性が十分に高くなるように、前記混在領域における前記第1および第2の触媒金属の混合比率を定めたことを特徴とする一酸化炭素濃度低減方法。

【請求項9】 前記第1の触媒は白金（Pt）であり、前記第2の触媒はルテニウム（Ru）である請求項8記

載の一酸化炭素濃度低減方法。

【請求項10】 請求項8記載の一酸化炭素濃度低減方法であって、

前記一酸化炭素低減部が備える前記一酸化炭素選択酸化触媒は、

前記混在領域において、前記水素リッチガスと前記酸化ガスの供給を受ける上流側領域と、一酸化炭素濃度が低減された前記水素リッチガスが排出される下流側領域とで、前記第1および第2の触媒金属の混合比率が異なり、前記上流側領域に備えられた前記一酸化炭素選択酸化触媒の方が、前記下流側領域に備えられた前記一酸化炭素選択酸化触媒に比べて、前記活性温度範囲が高くなっている一酸化炭素濃度低減方法。

【請求項11】 請求項10記載の一酸化炭素濃度低減方法であって、

前記第1の触媒金属は白金(Pt)であり、前記第2の触媒金属はルテニウム(Ru)であり、

前記上流側領域に備えられる前記一酸化炭素選択酸化触媒の方が、前記下流側領域に備えられる前記一酸化炭素選択酸化触媒に比べて、前記第2の触媒金属であるルテニウム(Ru)が含有される割合が高い一酸化炭素濃度低減方法。

【請求項12】 水素と、該水素よりも濃度が低い一酸化炭素と、酸素とを含有する水素リッチガスにおいて、前記一酸化炭素を選択的に酸化する選択酸化反応を促進する一酸化炭素選択酸化触媒の製造方法であって、

(b) 前記選択酸化反応を促進する触媒活性をそれぞれ有し、該触媒活性が所定のレベルよりも高くなり得る触媒温度の範囲を表わす活性温度範囲がそれぞれ異なる第1および第2の触媒金属を、所定の担体に担持させて前記一酸化炭素選択酸化触媒を形成する工程を備え、前記第1および第2の触媒金属は、該第1および第2の金属触媒が示すそれぞれの前記活性温度範囲の中間の温度であって、前記第1および第2の触媒金属が混在する際の混合比率に応じた温度が、前記一酸化炭素選択酸化触媒における前記活性温度範囲となる触媒金属であり、前記(b)工程は、

(b-1) 製造される前記一酸化炭素選択酸化触媒に求められる前記活性温度範囲を基に、前記担体上に担持させる前記第1および第2の触媒金属の前記混合比率を決定する工程と、

(b-2) 前記(b-1)工程で決定した前記混合比率に基づいて、前記第1および第2の触媒金属を、前記所定の担体に対して別々に担持させる工程とを備える一酸化炭素選択酸化触媒の製造方法。

【請求項13】 前記第1の触媒金属は白金(Pt)であり、前記第2の触媒金属はルテニウム(Ru)である請求項12記載の一酸化炭素選択酸化触媒の製造方法。

【請求項14】 一酸化炭素を選択的に酸化する一酸化炭素選択酸化反応を促進する触媒活性を有する一酸化炭

素選択酸化触媒を備え、水素と該水素よりも濃度が低い一酸化炭素からなる水素リッチガスと、酸素を含有する酸化ガスとを、前記一酸化炭素選択酸化触媒の表面に通過させることによって、前記選択酸化反応を行なわせ、前記水素リッチガス中の一酸化炭素濃度を低減する一酸化炭素濃度低減装置の製造方法であって、

前記一酸化炭素選択酸化触媒は、前記触媒活性をそれぞれ有し、該触媒活性が所定のレベルよりも高くなり得る触媒温度の範囲を表わす活性温度範囲がそれぞれ異なる第1および第2の触媒金属を備え、

前記第1および第2の触媒金属は、該第1および第2の触媒金属が混在するときには、前記第1および第2の触媒金属が示すそれぞれの前記活性温度範囲の中間の温度であって、前記第1および第2の触媒金属が混在する際の混合比率に応じた温度が、前記第1および第2の触媒金属が混在する前記一酸化炭素選択酸化触媒の前記活性温度範囲となる触媒金属であり、

(c) 前記一酸化炭素濃度低減装置に供給される前記水素リッチガスの温度と、定常状態において前記一酸化炭素濃度低減装置内で進行すると予想される前記選択酸化反応による発熱量と、前記一酸化炭素濃度低減装置において予想される前記選択酸化反応の変動量と、前記一酸化炭素濃度低減装置から一酸化炭素濃度が低減された前記水素リッチガスの供給を受ける所定の装置の運転温度とのうち、少なくとも一つ以上の条件に基づいて、前記一酸化炭素選択酸化反応を行なう前記一酸化炭素濃度低減装置内部での望ましい温度分布状態を想定する工程と、

(d) 前記工程(c)で想定した望ましい温度分布状態に基づいて、前記一酸化炭素選択酸化触媒が十分に前記一酸化炭素選択酸化反応を促進可能となる温度範囲が異なる2以上の領域に、前記一酸化炭素濃度低減装置内部を分割するよう決定する工程と、

(e) 前記工程(d)において、前記一酸化炭素濃度低減装置内部を分割するよう決定した前記2以上の領域のそれぞれに備えさせる前記一酸化炭素選択酸化触媒として、前記工程(c)で想定した望ましい温度分布状態に基づいて、前記第1および第2の触媒金属の混合比率を決定する工程と

(f) 前記工程(e)で決定した前記混合比率に従って前記第1および第2の触媒金属を混在させて、前記2以上の領域のそれぞれに備えさせる前記一酸化炭素選択酸化触媒を製造し、該製造した一酸化炭素選択酸化触媒を、前記一酸化炭素濃度低減装置において対応する所定の領域に備えさせる工程とを備える一酸化炭素濃度低減装置の製造方法。

【請求項15】 前記第1の触媒金属は白金(Pt)であり、前記第2の触媒金属はルテニウム(Ru)である請求項14記載の一酸化炭素濃度低減装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

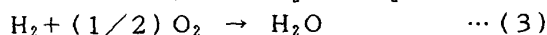
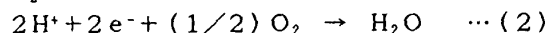
【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、一酸化炭素を含有する水素リッチガス中の一酸化炭素濃度を低減する一酸化炭素濃度低減装置と一酸化炭素濃度低減方法および一酸化炭素濃度低減触媒の製造方法に関する。

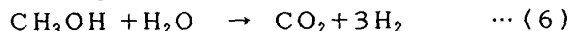
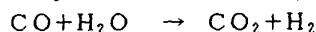
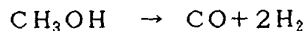
【0002】

【従来の技術】水素リッチガス中の一酸化炭素濃度を低減する一酸化炭素濃度低減装置は、燃料電池を備える燃料電池装置中において、燃料電池に供給する燃料ガス中の一酸化炭素濃度を低減するために用いられる。燃料電池は、水素を含有する燃料ガスと、酸素を含有する酸化ガスの供給を受けて、電気化学反応により起電力を得る。以下に、燃料電池で起こる電気化学反応を示す。

【0003】



【0004】(1)式は燃料電池の陰極における反応を



【0006】メタノールの水蒸気改質反応は、(4)式に示すメタノールの分解反応と、(5)式に示す一酸化炭素の変成反応とが同時に進行し、全体として(6)式の反応が起こって二酸化炭素を含有する水素リッチガスが生成されたと考えられている。これらの反応が完全におこなわれるならば最終的に一酸化炭素が生じることはないが、実際に改質反応を進行させるときには、上記(5)式の反応を完全に行なわせることは困難であるため、燃料改質装置で改質された燃料ガス中には副生成物としての一酸化炭素が微量に含まれる。

【0007】従って、燃料電池に燃料ガスを供給する際には、水素に優先して一酸化炭素を酸化する一酸化炭素選択酸化反応によって、燃料ガス中の一酸化炭素濃度を低減していた。すなわち、一酸化炭素選択酸化反応を促進する一酸化炭素選択酸化触媒を備える一酸化炭素濃度低減装置を設け、改質反応によって生成した水素リッチガスをこの一酸化炭素濃度低減装置に供給し、水素リッチガス中の一酸化炭素濃度を低減した上で燃料ガスとして燃料電池に供給していた。一酸化炭素濃度低減装置内で進行する一酸化炭素の酸化反応を以下の(7)式に示す。なお、燃料電池に供給される燃料ガス中に許容される一酸化炭素濃度は、りん酸型燃料電池の場合は数十ppm程度以下であり、固体高分子型燃料電池の場合には数ppm程度以下である。

【0008】



【0009】このような一酸化炭素選択酸化反応を促進する触媒として、本願の出願人は、既に、白金-ルテニウム合金触媒(Pt-Ru合金触媒)を提案している

示し、(2)式は燃料電池の陽極における反応を示し、

(3)式は電池全体で行なわれる反応を示す。このような燃料電池においては、供給されるガス中に混在する一酸化炭素の濃度が、燃料電池の性能に大きく影響する。酸化ガスとしては通常は空気等を用いるため触媒機能を低下させる量の一酸化炭素が混在しているおそれはないが、燃料ガスとして、炭化水素からなる原燃料を改質して得た水素リッチガスを用いる場合には、改質の工程で一酸化炭素が生じるため、この一酸化炭素濃度を所定の濃度以下にすることが要求される。燃料電池に供給される燃料ガス中に一酸化炭素が混在していると、燃料電池に備えられた白金触媒にこの一酸化炭素が吸着して触媒としての機能を損ない、陰極側で進行する水素の分解反応が阻害されて燃料電池の性能が低下してしまうおそれがある。以下に、改質の工程で一酸化炭素が生じる様子を説明するため、原燃料としてメタノールを用いる場合の水蒸気改質反応を示す。

【0005】



(特開平9-30802号公報)。このPt-Ru合金触媒は、以前から知られる一酸化炭素選択酸化触媒に比べて、より広い温度範囲で一酸化炭素選択酸化反応を促進する十分な活性を有すると共に、原燃料であるメタノールが混在する水素リッチガスにおいても、効果的に一酸化炭素濃度を低減することができるという優れた一酸化炭素選択酸化触媒である。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、燃料電池を電気自動車の駆動用電源として用いる場合には、燃料電池を搭載可能なスペースに厳しい制限があり、燃料電池に付随する装置である一酸化炭素濃度低減装置においてもさらなる小型化が望まれる。一酸化炭素濃度低減装置をより小型化するには、一酸化炭素濃度低減装置が備える一酸化炭素選択酸化触媒において、一酸化炭素選択酸化反応を促進する活性をより向上させる方法が考えられる。すなわち、一酸化炭素選択酸化反応を促進する活性を向上させることによって、触媒の単位体積あたりに処理可能なガス流量が増えるため、所定量のガスを処理するのに要する触媒量が少なくて済み、一酸化炭素濃度低減装置をより小型化することが可能となる。

【0011】また、一酸化炭素選択酸化触媒が充分に一酸化炭素選択酸化反応を促進可能となる温度範囲の広さも、一酸化炭素濃度低減装置の小型化に影響する。一酸化炭素濃度低減装置は、既述した改質反応で生成された高温の水素リッチガスを供給され、改質反応の反応温度よりも運転温度が低い燃料電池に対して一酸化炭素濃度を低減した燃料ガスを供給する。通常は、改質反応の反応温度、一酸化炭素選択酸化反応の反応温度、燃料電池

の運転温度の順に温度が低くなるため、改質反応で生成された高温の水素リッチガスは、一酸化炭素選択酸化触媒が一酸化炭素選択酸化反応を促進する活性が充分に大きくなる温度範囲にまで降温してから一酸化炭素濃度低減装置に供給する必要がある、一酸化炭素濃度が低減された燃料ガスは、燃料電池の運転温度に見合った温度にまで降温してから燃料電池に供給する必要がある。ここで、素選択酸化触媒が一酸化炭素選択酸化反応を促進する活性が充分に大きくなる温度範囲が充分に広ければ、改質反応で生成された水素リッチガスを一酸化炭素濃度低減装置に供給するのに先立って降温させるための特別な装置を不要とすることが可能となる。また、一酸化炭素選択酸化触媒が一酸化炭素選択酸化反応を促進する活性が充分に大きくなる温度範囲が充分に広ければ、一酸化炭素濃度低減装置から排出される燃料ガスの温度が、燃料電池の運転温度に見合った温度にまで降温するように、一酸化炭素濃度低減装置の内部温度を制御した場合に、一酸化炭素濃度低減装置全体で、充分に一酸化炭素選択酸化反応の活性を確保することができる共に、一酸化炭素濃度が低減された燃料ガスを降温させるための装置を不要とすることができる。したがって、一酸化炭素選択酸化触媒においては、一酸化炭素選択酸化反応を促進する活性のさらなる向上と、一酸化炭素選択酸化反応を充分に促進可能となる温度範囲がさらに広がることが望まれていた。

【0012】本発明の一酸化炭素濃度低減装置と一酸化炭素濃度低減方法および一酸化炭素選択酸化触媒の製造方法は、こうした問題を解決し、一酸化炭素選択酸化触媒の活性をより向上させ、一酸化炭素選択酸化反応を促進する活性が充分となる温度範囲をより広くすることを目的としてなされ、次の構成を採った。

【0013】

【課題を解決するための手段およびその作用・効果】本発明の一酸化炭素濃度低減装置は、水素と該水素よりも濃度が低い一酸化炭素とを含有する水素リッチガスと、酸素を含有する酸化ガスとの供給を受け、前記一酸化炭素を選択的に酸化する選択酸化反応を促進する一酸化炭素選択酸化触媒を用いて、前記水素リッチガス中の一酸化炭素濃度を低減する一酸化炭素濃度低減装置であって、前記選択酸化反応を促進する一酸化炭素選択酸化触媒を内部に備え、前記一酸化炭素選択酸化触媒は、前記選択酸化反応を促進する触媒活性をそれぞれ有し、該触媒活性が所定のレベルよりも高くなり得る触媒温度の範囲を表わす活性温度範囲がそれぞれ異なる第1および第2の触媒金属を備え、前記一酸化炭素濃度低減装置内の少なくとも一部において、前記第1および第2の触媒金属が混在する混在領域を形成し、前記第1および第2の触媒金属は、前記混在領域においては、前記第1および第2の触媒金属が示すそれぞれの前記活性温度範囲の中間の温度であって、前記第1および第2の触媒金属が混

在する際の混合比率に応じた温度が、前記混在領域における前記活性温度範囲となる触媒金属であり、前記混在領域は、予め設定される該混在領域の触媒温度において、前記触媒活性が充分に高くなるように、前記混在領域における前記第1および第2の触媒金属の混合比率を定めたことを要旨とする。

【0014】また、本発明の一酸化炭素濃度低減方法は、一酸化炭素を選択的に酸化する選択酸化反応によって、水素と該水素よりも濃度が低い一酸化炭素とを含有する水素リッチガス中の一酸化炭素濃度を低減する一酸化炭素濃度低減方法であって、(a)前記選択酸化反応を促進する一酸化炭素選択酸化触媒を備える一酸化炭素低減部に、前記水素リッチガスと、酸素を含有する酸化ガスとを供給し、前記一酸化炭素選択酸化触媒の表面に、前記水素リッチガスと前記酸化ガスとを通過させて、前記水素リッチガスと前記酸化ガスとを前記選択酸化反応に供する工程を備え、前記一酸化炭素選択酸化触媒は、前記選択酸化反応を促進する触媒活性をそれぞれ有し、該触媒活性が所定のレベルよりも高くなり得る触媒温度の範囲を表わす活性温度範囲がそれぞれ異なる第1および第2の触媒金属を備え、前記一酸化炭素低減部内の少なくとも一部において、前記第1および第2の触媒金属が混在する混在領域を形成し、前記第1および第2の触媒金属は、前記混在領域においては、前記第1および第2の触媒金属が示すそれぞれの前記活性温度範囲の中間の温度であって、前記第1および第2の触媒金属が混在する際の混合比率に応じた温度が、前記混在領域における前記活性温度範囲となる触媒金属であり、前記(a)工程における前記一酸化炭素低減部の運転温度に基づいて、前記触媒活性が充分に高くなるように、前記混在領域における前記第1および第2の触媒金属の混合比率を定めたことを要旨とする。

【0015】以上のように構成された本発明の一酸化炭素濃度低減装置および一酸化炭素濃度低減方法では、前記第1の触媒と第2の触媒金属とが混在する混在領域について予め設定される触媒温度に応じて、前記混在領域における両触媒金属の混合比率が決定される。これら第1および第2の触媒金属は、一酸化炭素を選択的に酸化する選択酸化反応を促進する活性をそれぞれ有し、前記該触媒活性が所定のレベルよりも高くなりうる触媒温度の範囲を表わす活性温度範囲がそれぞれ異なっている。第1および第2の触媒金属が混在するときには、前記第1および第2の触媒金属が示すそれぞれの前記活性温度範囲の中間の温度であって、前記第1および第2の触媒金属が混在する際の混合比率に応じた温度が、前記混在領域における前記活性温度範囲となる。したがって、一酸化炭素濃度低減装置について予め設定される運転状態のもとでの内部の温度分布状態に応じて、一酸化炭素濃度低減装置が備える一酸化炭素選択酸化触媒における第1および第2の触媒金属の混在状態を定めれば、上記予

め設定される運転状態に従って一酸化炭素濃度低減装置を動作させることによって、一酸化炭素選択酸化反応を高い活性で進行させて、水素リッチガス中の一酸化炭素濃度を十分に低減することができる。

【0016】複数の触媒金属を混合して用いる場合に、混合して得られる触媒の性質（特に、反応を促進する触媒活性が十分に高くなる温度である前記活性温度範囲）が、混合した元の触媒金属が示す性質の中間の性質となる例は、従来知られておらず、本発明によれば、2種類の触媒金属を混合して用いることによって、触媒活性が十分に高くなる温度範囲を任意に調節することができ、両触媒金属の中間の性質であって、両触媒金属を混合する割合に応じた性質として、前記活性温度範囲を設定することができる。

【0017】このような本発明の一酸化炭素濃度低減装置および一酸化炭素濃度低減方法において、前記第1の触媒金属は白金（Pt）であり、前記第2の触媒金属はルテニウム（Ru）である構成も好適である。このような構成とすれば、白金における上記活性温度範囲は70～80℃であり、ルテニウムにおける上記活性温度範囲は160～180℃であるため、白金とルテニウムとの混合比率を調節することによって、70～180℃という温度範囲中の任意の温度が前記活性温度範囲となる一酸化炭素選択酸化触媒を得て、一酸化炭素選択酸化反応に用いることができる。

【0018】本発明の一酸化炭素濃度低減装置において、前記一酸化炭素選択酸化触媒は、前記第1および第2の触媒金属を合金化することなく混在する状態で備えることとしてもよい。合金化を行なわないことにより、第1および第2の触媒金属の粒径が大きくなるおそれがなく、触媒の総表面積を十分に確保することができる。

【0019】また、本発明の一酸化炭素濃度低減装置において、前記一酸化炭素選択酸化触媒を構成する前記第1および第2の触媒金属は、0.5nm～2nmの粒径を有していることとしてもよい。このような構成とすることによって、一酸化炭素選択酸化触媒の総表面積が十分に大きくなり、触媒の単位体積あたりに処理可能なガス量（一酸化炭素濃度を低減することができる水素リッチガス量）を十分に確保することができる。これによって、所定量のガスを処理するために要する触媒量が少なく済み、一酸化炭素濃度低減装置の小型化が可能となる。

【0020】本発明の一酸化炭素濃度低減装置において、前記一酸化炭素濃度低減装置内に備えられる前記一酸化炭素選択酸化触媒は、前記混在領域において、前記水素リッチガスと前記酸化ガスの供給を受ける上流側領域と、一酸化炭素濃度が低減された前記水素リッチガスが排出される下流側領域とで、前記第1および第2の触媒金属の混合比率が異なり、前記上流側領域に備えられた前記一酸化炭素選択酸化触媒の方が、前記下流側領域

に備えられた前記一酸化炭素選択酸化触媒に比べて、前記活性温度範囲が高いこととしてもよい。

【0021】また、本発明の一酸化炭素濃度低減方法において、前記一酸化炭素低減部が備える前記一酸化炭素選択酸化触媒は、前記混在領域において、前記水素リッチガスと前記酸化ガスの供給を受ける上流側領域と、一酸化炭素濃度が低減された前記水素リッチガスが排出される下流側領域とで、前記第1および第2の触媒金属の混合比率を異なり、前記上流側領域に備えられた前記一酸化炭素選択酸化触媒の方が、前記下流側領域に備えられた前記一酸化炭素選択酸化触媒に比べて、前記活性温度範囲が高くなっていることとしてもよい。

【0022】このような構成一酸化炭素濃度低減装置および一酸化炭素濃度低減方法によれば、一酸化炭素濃度低減装置あるいは一酸化炭素低減部に対して、所定の温度に昇温している水素リッチガスを供給する場合にも、上流側の領域において、一酸化炭素選択酸化反応を十分に進行させることが可能となる。また、下流側領域の温度が上流側領域に比べて低くなるように制御しても、下流側領域において、一酸化炭素濃度選択酸化反応を十分に進行させることができるため、一酸化炭素濃度が十分に低減されるとともに、十分に降温された水素リッチガスを得ることができる。

【0023】このような一酸化炭素濃度低減装置あるいは一酸化炭素濃度低減方法において、前記第1の触媒金属は白金（Pt）であり、前記第2の触媒金属はルテニウム（Ru）であり、前記上流側領域に備えられる前記一酸化炭素選択酸化触媒の方が、前記下流側領域に備えられる前記一酸化炭素選択酸化触媒に比べて、前記第2の触媒金属であるルテニウム（Ru）が含有される割合が高いこととしてもよい。

【0024】このような場合には、上流側領域にルテニウムが含有される割合が高い触媒を配置し、下流側領域に白金が含有される割合が高い触媒を配置することによって、上流側領域の方が下流側領域に比べて、前記触媒活性が十分に高くなる望ましい反応温度が高くなる一酸化炭素濃度低減装置を構成することができる。ここで、白金における上記活性温度範囲は70～80℃であり、ルテニウムにおける上記活性温度範囲は160～180℃であるため、上流側領域におけるルテニウムの混合比率を高めることによって、供給される前記水素リッチガスおよび前記酸化ガスの温度が180℃に達する場合にも、上流側領域において十分な活性で前記一酸化炭素選択酸化反応を進行させることができる。また、下流側領域における白金の混合比率を高めることによって、排出される前記水素リッチガスの温度が70℃にまで降温される場合にも、下流側領域において十分な活性で前記一酸化炭素選択酸化反応を進行させることができる。

【0025】本発明の一酸化炭素選択酸化触媒は、水素と該水素よりも濃度が低い一酸化炭素とを含有する水素

リッチガスに対して、酸素を含有する酸化ガスを用いて、一酸化炭素を選択的に酸化する一酸化炭素選択酸化反応を促進する一酸化炭素選択酸化触媒であって、前記一酸化炭素選択酸化反応を促進する活性を有する触媒金属を、所定の担体上に担持してなり、前記触媒金属は、白金(Pt)とルテニウム(Ru)とを含有し、前記触媒金属の粒径は、0.5～2nmであることを要旨とする。

【0026】以上のように構成された一酸化炭素選択酸化触媒によれば、触媒金属の粒径が0.5～2nmの範囲であるので、触媒の総面積が十分に確保されており、単位体積当たりの触媒によって処理可能なガス量が多くなる。従って、所定量のガスを処理するために要する触媒量が少なく済み、このような一酸化炭素選択酸化触媒を備える一酸化炭素濃度低減装置全体を小型化することができる。

【0027】本発明の一酸化炭素選択酸化触媒の製造方法は、水素と、該水素よりも濃度が低い一酸化炭素と、酸素とを含有する水素リッチガスにおいて、前記一酸化炭素を選択的に酸化する選択酸化反応を促進する一酸化炭素選択酸化触媒の製造方法であって、(b)前記選択酸化反応を促進する触媒活性をそれぞれ有し、該触媒活性が所定のレベルよりも高くなり得る触媒温度の範囲を表わす活性温度範囲がそれぞれ異なる第1および第2の触媒金属を、所定の担体に担持させて前記一酸化炭素選択酸化触媒を形成する工程を備え、前記第1および第2の触媒金属は、該第1および第2の触媒金属が示すそれぞれの前記活性温度範囲の中間の温度であって、前記第1および第2の触媒金属が混在する際の混合比率に応じた温度が、前記一酸化炭素選択酸化触媒における前記活性温度範囲となる触媒金属であり、前記(b)工程は、(b-1)製造される前記一酸化炭素選択酸化触媒に求められる前記活性温度範囲を基に、前記担体上に担持させる前記第1および第2の触媒金属の前記混合比率を決定する工程と、(b-2)前記(b-1)工程で決定した前記混合比率に基づいて、前記第1および第2の触媒金属を、前記所定の担体に対して別々に担持させる工程とを備えることを要旨とする。

【0028】このような一酸化炭素選択酸化触媒の製造方法によれば、この一酸化炭素選択酸化触媒に望まれる前記活性温度範囲に応じて、第1および第2の触媒金属の混合比率を定めれば、この一酸化炭素選択酸化触媒に望まれる前記活性温度範囲において、一酸化炭素選択酸化反応を高い活性で進行させて、水素リッチガス中の一酸化炭素濃度を十分に低減することができる一酸化炭素選択酸化触媒を得ることができる。特に、前記第1および第2の触媒金属を前記所定の担体に対して別々に担持させるため、後から担持させた触媒金属の性質がより強く引き出され、担持順序を適宜選択することによって、各触媒金属の所要量を調節することができる。すなわ

ち、後から担持させた触媒金属の性質がより強く引き出されるため、後から担持させる触媒金属の所要量を減らすことができる。

【0029】ここで、前記第1の触媒金属は白金(Pt)であり、前記第2の触媒金属はルテニウム(Ru)であることとしてもよい。このような構成とすれば、白金を後から担持させることによって、ルテニウムよりも高価な白金の所要量を減らすことができ、一酸化炭素選択酸化触媒を製造する際のコストを低減することが可能となる。

【0030】本発明の一酸化炭素濃度低減装置の製造方法は、一酸化炭素を選択的に酸化する一酸化炭素選択酸化反応を促進する触媒活性を有する一酸化炭素選択酸化触媒を備え、水素と該水素よりも濃度が低い一酸化炭素からなる水素リッチガスと、酸素を含有する酸化ガスとを、前記一酸化炭素選択酸化触媒の表面に通過させることによって、前記選択酸化反応を行なわせ、前記水素リッチガス中の一酸化炭素濃度を低減する一酸化炭素濃度低減装置の製造方法であって、前記一酸化炭素選択酸化触媒は、前記触媒活性をそれぞれ有し、該触媒活性が所定のレベルよりも高くなり得る触媒温度の範囲を表わす活性温度範囲がそれぞれ異なる第1および第2の触媒金属を備え、前記第1および第2の触媒金属は、該第1および第2の触媒金属が混在するときには、前記第1および第2の触媒金属が示すそれぞれの前記活性温度範囲の中間の温度であって、前記第1および第2の触媒金属が混在する際の混合比率に応じた温度が、前記第1および第2の触媒金属が混在する前記一酸化炭素選択酸化触媒の前記活性温度範囲となる触媒金属であり、(c)前記一酸化炭素濃度低減装置に供給される前記水素リッチガスの温度と、定常状態において前記一酸化炭素濃度低減装置内で進行すると予想される前記選択酸化反応による発熱量と、前記一酸化炭素濃度低減装置において予想される前記選択酸化反応の変動量と、前記一酸化炭素濃度低減装置から一酸化炭素濃度が低減された前記水素リッチガスの供給を受ける所定の装置の運転温度とのうち、少なくとも一つ以上の条件に基づいて、前記一酸化炭素選択酸化反応を行なう前記一酸化炭素濃度低減装置内部での望ましい温度分布状態を想定する工程と、(d)前記工程(c)で想定した望ましい温度分布状態に基づいて、前記一酸化炭素選択酸化触媒が十分に前記一酸化炭素選択酸化反応を促進可能となる温度範囲が異なる2以上の領域に、前記一酸化炭素濃度低減装置内部を分割するよう決定する工程と、(e)前記工程(d)において、前記一酸化炭素濃度低減装置内部を分割するよう決定した前記2以上の領域のそれぞれに備えさせる前記一酸化炭素選択酸化触媒として、前記工程(c)で想定した望ましい温度分布状態に基づいて、前記第1および第2の触媒金属の混合比率を決定する工程と(f)前記工程(c)で決定した前記混合比率に従って前記第1およ

び第2の触媒金属を混在させて、前記2以上の領域のそれぞれに備えさせる前記一酸化炭素選択酸化触媒を製造し、該製造した一酸化炭素選択酸化触媒を、前記一酸化炭素濃度低減装置において対応する所定の領域に備えさせる工程とを備えることを要旨とする。

【0031】このような一酸化炭素濃度低減装置の製造方法によれば、前記一酸化炭素濃度低減装置の内部を分割した2以上の領域のそれぞれにおいて、前記一酸化炭素濃度低減装置の内部での望ましい温度分布状態に基づいた混合比率で、前記第1および第2の触媒金属を混在させた一酸化炭素選択酸化触媒が備えられるため、前記一酸化炭素濃度低減装置の内部が前記望ましい温度分布状態となるように制御すれば、前記一酸化炭素濃度低減装置の内部で一酸化炭素選択酸化反応の活性を充分に確保することができ、前記水素リッチガス中の一酸化炭素濃度を充分に低減することができる一酸化炭素濃度低減装置を製造することができる。

【0032】ここで、前記第1の触媒金属は白金(Pt)であり、前記第2の触媒金属はルテニウム(Ru)であることとしてもよい。このような構成とすれば、白金における上記活性温度範囲は70~80℃であり、ルテニウムにおける上記活性温度範囲は160~180℃であるため、前記一酸化炭素濃度低減装置内部の望ましい温度分布状態が70~180℃の温度範囲となる場合に、このような一酸化炭素濃度低減装置の内部を分割したそれぞれの領域に備えさせる一酸化炭素選択酸化触媒として、白金とルテニウムとの混合比率を所定の値に調節した触媒を用いることによって、内部全体で前記触媒活性が充分に確保された一酸化炭素濃度低減装置を製造することができる。ここで、ルテニウムと白金との混合比率の範囲を1:100~100:1として、白金とルテニウムとが混在する領域に加えて、触媒金属として白金のみを備える領域、あるいはルテニウムのみを備える領域を設けることとしてもよい。

【0033】

【発明の実施の形態】以上説明した本発明の構成・作用を一層明らかにするために、以下本発明の実施の形態を実施例に基づき説明する。図1は、本発明の第1実施例である燃料電池装置10の構成の概略を表わすブロック図である。図1に示すように、燃料電池装置10は、メタノールタンク12と、水タンク14と、燃料改質装置30と、燃料電池20とを主な構成要素として備える。本発明は、燃料改質装置30が備えるCO選択酸化部34におけるCO選択酸化触媒の構成を特徴とするが、まず最初に、燃料電池装置10の全体構成について説明する。

【0034】メタノールタンク12はメタノールを、水タンク14は水を貯蔵しており、原燃料供給路17を介して燃料改質装置30にメタノールと水とを供給する。燃料改質装置30は、供給されたメタノールおよび水か

ら水素を含有する燃料ガスを生成する。燃料電池20は、燃料改質装置30が生成する燃料ガスと酸素を含有する酸化ガスとの供給を受けて電気化学反応を行ない、起電力を得る。

【0035】ここで、燃料電池20は、固体高分子型燃料電池であり、単セル28を複数積層したスタック構造を備えている。図2は、単セル28の構成を模式的に表わす断面図である。単セル28は、電解質膜21と、カソード22と、アノード23と、セパレータ24、25とから構成されている。

【0036】カソード22およびアノード23は、電解質膜21を両側から挟んでサンドイッチ構造を成すガス拡散電極である。セパレータ24、25は、このサンドイッチ構造をさらに両側から挟みつつ、カソード22およびアノード23との間に、燃料ガス及び酸化ガスの流路を形成する。カソード22とセパレータ24との間には燃料ガス流路24Pが形成されており、アノード23とセパレータ25との間には酸化ガス流路25Pが形成されている。

【0037】ここで、電解質膜21は、固体高分子材料、例えばフッ素系樹脂により形成されたプロトン導電性のイオン交換膜であり、湿潤状態で良好な電気伝導性を示す。本実施例では、ナフィオン膜(デュボン社製)を使用した。電解質膜21の表面には、触媒としての白金または白金と他の金属からなる合金が備えられている。カソード22およびアノード23は、共に炭素繊維からなる糸で織成したカーボクロスにより形成されている。あるいは、このカソード22およびアノード23は、炭素繊維からなるカーボンペーパーまたはカーボンフェルトにより形成することとしてもよい。

【0038】セパレータ24、25は、ガス不透過の導電性部材、例えば、カーボンを圧縮してガス不透過とした緻密質カーボンにより形成されている。セパレータ24、25はその表面に、所定の形状のリブ部を形成しており、既述したように、セパレータ24はカソード22の表面とで燃料ガス流路24Pを形成し、セパレータ25はアノード23の表面とで酸化ガス流路25Pを形成する。ここで、各セパレータの表面に形成されたリブ部の形状は、ガス流路を形成してガス拡散電極に対して燃料ガスまたは酸化ガスを供給可能であればよい。本実施例では、平行に形成された複数の溝状にリブ部を形成した。なお、図2では、燃料ガス流路24Pを形成するセパレータ24と、酸化ガス流路25Pを形成するセパレータ25とを分けて記述したが、実際の燃料電池20では、セパレータの両面にリブ部を設け、セパレータの両面でそれぞれ燃料ガス流路24Pと酸化ガス流路25Pとを形成することとし、隣り合う単セル28がセパレータを共有する構成とした。

【0039】以上、燃料電池20の基本構造である単セル28の構成について説明した。実際に燃料電池20と

して組み立てるときには、カソード22、電解質膜21、アノード23からなる構成の間にセパレータを配置して単セル28を複数組積層し（本実施例では100組）、その両端に緻密質カーボンや銅板などにより構成される集電板を配置することによってスタック構造を構成する。

【0040】なお、図1では燃料電池20のカソード側に供給される燃料ガスの供給系統だけを記載したが、アノード側には図示しない酸化ガス供給装置が接続されており、この酸化ガス供給装置によって加圧空気が供給されている。また、燃料電池20には、図示しない燃料ガス排出装置および酸化ガス排出装置が接続されており、各電極での電気化学反応に供された後の燃料排ガスおよび酸化排ガスが燃料電池20の外部に排出される。

【0041】次に、燃料改質装置30について説明する。燃料改質装置30は、改質部32と、CO選択酸化部34と、ガス流量センサ37と、一酸化炭素センサ40と、ブロワ38と、制御部70とを主な構成要素とする。改質部32は、メタノールと水との供給を受けて水素リッチな改質ガスを生成する。CO選択酸化部34は、この改質ガス中の一酸化炭素を選択的に酸化して改質ガス中の一酸化炭素濃度を低減し、一酸化炭素濃度が所定量以下の燃料ガスにする。ガス流量センサ37および一酸化炭素センサ40は、それぞれ、改質ガス流量および改質ガス中の一酸化炭素濃度を検出する。ブロワ38は、改質ガス供給路36においてガス流量センサ37および一酸化炭素センサ40よりも下流側に接続された導入管39を介して、改質ガス供給路36に酸素を含有する酸化ガス（本実施例では空気）を導入する。制御部70は、燃料改質装置30の各部の運転状態を制御する。以下に、これら燃料改質装置30を構成する各部についてさらに詳しく説明する。

【0042】改質部32は、メタノールタンク12からはメタノールの、水タンク14からは水の供給を受けて、既述した(4)式および(5)式に示す反応によって、水素と二酸化炭素とを含有する改質ガスを生成する。既述したように、(5)式に示す一酸化炭素の変成反応は実際には完全に行なわれることが困難であるため、改質部32において生成された改質ガス中には副生成物としての一酸化炭素が所定量混在することになる。改質ガス中の一酸化炭素濃度は、改質部32に充填される触媒の種類、改質部32の運転温度、改質部32に供給されるメタノールおよび水の単位触媒体積当たりの供給流量（空間速度）などによって決まる。本実施例では、改質部32に充填する触媒として、Cu-Zn触媒を用いた。

【0043】このCu-Zn触媒は、共沈法によって製造される酸化金属からなる触媒で、直径1/8インチのタブレットに成形したものである。改質部32には、このCu-Zn触媒が充填されている。原燃料供給路17

を介して改質部32に供給されたメタノールおよび水は、改質部32の上流に設けられた図示しない蒸発器による加熱によって気化され、原燃料ガスとして改質部32内部に導入される。改質部32内部に導入された原燃料ガスは、上記改質触媒と接触し、この改質触媒表面では改質反応が進行する。改質反応の進行に伴って水素と二酸化炭素が生成され、水素リッチな改質ガスが改質ガス供給路36に排出される。

【0044】なお、改質部32で行なわれる改質反応は全体として吸熱反応であることから（(6)式の反応）、反応に必要な熱量を得るために改質部32は図示しない燃焼部を備えている。この燃焼部は、燃焼のための燃料として、メタノールタンク12からメタノールの供給を受けると共に、燃料電池20において電池反応に供された後に排出された燃料排ガスの供給を受けている。燃焼部に供給されるメタノール量および燃料排ガス量を制御することによって、改質部32の運転温度は220℃～300℃の範囲に制御される。ここで、改質部32は所定の導電ラインによって制御部70に接続されており、制御部70によって、燃焼部へのメタノールおよび燃料排ガスの供給量や、既述した蒸発器を介して改質部32へ供給されるメタノールおよび水の量が制御されている。

【0045】CO選択酸化部34は、改質部32で生成された改質ガスと酸化ガスとの供給を受け、改質ガス中の一酸化炭素を水素に優先して酸化することによって、改質ガスの一酸化炭素濃度を低減して燃料ガスとする。この燃料ガスは、燃料ガス供給路18を介して燃料電池20に供給される。CO選択酸化部34には、CO選択酸化触媒である白金-ルテニウム合金触媒と白金触媒およびルテニウム触媒を担持したアルミナペレットが充填されている。このCO選択酸化部34に改質ガスを通させて得られる燃料ガス中の一酸化炭素濃度は、CO選択酸化部34内に充填される触媒の種類、CO選択酸化部34の運転温度、供給される改質ガス中の一酸化炭素濃度、CO選択酸化部34へ供給される改質ガスの単位触媒体積当たりの流量（空間速度）などによって定まる。このCO選択酸化部34内に備えられたCO選択酸化触媒の構成は本発明の要部に対応するものであり、詳しい説明は後述する。

【0046】一酸化炭素センサ40は、改質部32で生成された改質ガスをCO選択酸化部34に供給する改質ガス供給路36に設けられており、CO選択酸化部34に供給される改質ガス中の一酸化炭素濃度を検出するセンサである。この一酸化炭素センサ40は、燃料電池20と同様に、固体高分子電解質膜と、この電解質膜を挟持する一対の電極を備えている。電解質膜の一方の面側に、一酸化炭素濃度を測定すべき水素リッチな改質ガスを供給し、電解質膜の他方の面側は大気に開放して、電解質膜を挟持する一対の電極間に生じる起電力を測定す

ることによって、改質ガス中の一酸化炭素濃度を検出している。すなわち、上記一酸化炭素センサ40は固体高分子型燃料電池を構成する単セル28と同様の構成であり、電解質膜を挟持する一対の電極間には起電力が発生するが、一酸化炭素センサ40に供給される改質ガス中に一酸化炭素が含有されると、一酸化炭素による触媒の被毒を受けてその起電力は低下する。この起電力の低下は一酸化炭素濃度が高くなるほど大きくなる。従って、一酸化炭素センサ40に供給される一酸化炭素濃度と、一酸化炭素センサ40で生じる起電力との関係を予め調べて、そのデータを所定の記憶装置（例えば制御部70）に記憶させておけば、一酸化炭素センサ40で生じる起電力を測定して上記データと比較することによって、改質ガス中の一酸化炭素濃度を検出することができる。

【0047】さらに、改質ガス供給路36には、上記一酸化炭素センサ40の他にガス流量センサ37が設けられており、改質ガス供給路36を介してCO選択酸化部34に供給される改質ガスの流量を測定している。本実施例では、ガス流量センサ37としてドップラー式のセンサを用いた。ガス流量センサ37および上記一酸化炭素センサ40は制御部70と接続しており、検出したガス流量および一酸化炭素濃度に関する情報を制御部70に入力する。

【0048】また、既述したように、燃料改質装置30はブロワ38を備えており、改質ガス供給路36において一酸化炭素センサ40およびガス流量センサ37の下流側に接続された導入管39を介して、改質ガス供給路36を通過する改質ガスに酸素を含有する酸化ガス（本実施例では空気）を導入する。このブロワ38もまた制御部70と接続しており、制御部70から入力される駆動信号に従って駆動される。このとき制御部70は、ガス流量センサ37および一酸化炭素センサ40から入力された情報を基に、CO選択酸化部34に供給される改質ガス中の一酸化炭素を酸化するのに要する酸化ガス量を求め、この結果を基にブロワ38を駆動する。これによって改質ガスは、一酸化炭素の酸化に必要な量の酸素を予め加えられてCO選択酸化部34に供給されることとなる。ここで、導入される酸化ガス量は、酸素と一酸化炭素とのモル比 $[O_2]/[CO]$ に基づいて制御されている。基準となる酸素と一酸化炭素のモル比 $[O_2]/[CO]$ の値は、実験的に好ましい値として求めた。

【0049】(7)式に示した一酸化炭素の酸化反応が理想的に行なわれるときに要する酸素量によれば、このモル比は値0.5となるが、一酸化炭素濃度低減器内で充分に一酸化炭素の酸化反応を行なわせるためにはこれ以上の酸素を加える必要がある。しかし、酸素量が多すぎると、一酸化炭素の選択酸化反応の他に非所望の水素の酸化が進行してしまい、また、酸素量を増やすために

加える空気量を増すことによって燃料ガス中の水素分圧が低下してしまうという問題を生じる。そこで、空気量を増やすことによる弊害が許容できる範囲内で、充分に一酸化炭素の酸化が行なわれる酸素量を実験的に求めた。本実施例のCO選択酸化部34と同様の構成のCO選択酸化装置に、モデルガス（ $H_2 = 75\%$ 、 $CO_2 = 24.5\%$ 、 $CO = 0.5\%$ ）を空間速度 5000h^{-1} にて供給する際、導入する酸素量を変えて実験を行なったところ、上記モル比が値2〜3が好ましいという結果が得られ、本実施例では酸素と一酸化炭素のモル比として値3を採用した。

【0050】制御部70は、マイクロコンピュータを中心とした論理回路として構成され、詳しくは、予め設定された制御プログラムに従って所定の演算などを実行するCPU72と、CPU72で各種演算処理を実行するのに必要な制御プログラムや制御データなどが予め格納されたROM74と、同じくCPU72で各種演算処理を実行するのに必要な各種データが一時的に読み書きされるRAM76と、一酸化炭素センサ40やガス流量センサ37など各種センサからの検出信号を入力すると共にCPU72での演算結果に応じて改質部32、CO選択酸化部34、ブロワ38および一酸化炭素センサ40などに駆動信号を出力する入出力ポート78などを備える。

【0051】次に、本発明の要部に対応するCO選択酸化部34の構成について説明する。図3は、本実施例の燃料電池装置10が備えるCO選択酸化部34の構成の概略を表わす説明図である。CO選択酸化部34は、内部が7つの領域（A1〜A7）に分かれており、それぞれの領域において、異なるCO選択酸化触媒を備えている。すなわち、CO選択酸化部34には、白金あるいはルテニウムといった触媒金属や、白金-ルテニウム合金からなる触媒金属を担持するアルミナベレットが充填されているが、上記A1〜A7の領域のそれぞれにおいては、アルミナベレットに担持されている触媒金属の種類、あるいは、白金とルテニウムとの混合比が異なっている。なお、白金とルテニウムとを混在させる場合に、本実施例では両者を合金化しており、後述する実施例では合金化を行なわない構成となっているが、合金化を行なうかどうかに関わらず、白金とルテニウムとが混在する触媒金属においては、以後、両者の割合を混合比と呼ぶことにする。

【0052】CO選択酸化部34では、図3に示すように、改質ガスと空気とが導入される上流側に配置されたA1領域には、ルテニウムのみが担持されたアルミナベレットが充填されている。また、A2領域からA6領域までは、白金-ルテニウム合金が担持されたアルミナベレットが充填されているが、上流側ほど合金中のルテニウムの割合が高くなっている。最も下流側のA7領域には、白金のみが担持されたアルミナベレットが充填され

ている。本実施例では、このように、一酸化炭素濃度低減装置内において、触媒金属が含有する白金とルテニウムの混合比が異なる領域を複数設けることによって、一酸化炭素選択酸化反応が十分に進行可能となる温度範囲が異なる複数の領域を形成している。

【0053】最初に、一酸化炭素選択酸化触媒の製造方法について説明する。図4は、白金-ルテニウム合金からなるCO選択酸化触媒の製造方法を表わすフローチャートである。まず、直径2～3mm程度の多孔質体であるアルミナベレットを蒸留水に浸漬する（ステップS100）。これとは別に塩化ルテニウム水溶液を用意し、蒸留水に浸漬したアルミナベレットを攪拌しているところへ、この塩化ルテニウム水溶液を徐々に滴下してルテニウム塩をアルミナベレットに吸着させる（ステップS110）。次に、ルテニウム塩が吸着したアルミナベレットを取り出し、再び蒸留水に浸漬する（ステップS120）。さらにこれとは別に塩化白金水溶液を用意し、蒸留水に浸漬したアルミナベレットを攪拌しているところへ、この塩化白金水溶液を徐々に滴下して白金塩をアルミナベレットに吸着させる（ステップS130）。

【0054】その後、ルテニウム塩および白金塩が吸着したアルミナベレットを取り出して、水分を蒸発乾燥させる（ステップS140）。次に、水素還元雰囲気中で2時間程度250～350℃にて加熱して、アルミナベレット上のルテニウムおよび白金を還元すると共に、残留している塩素を完全に除去する（ステップS150）。さらに、不活性気流（窒素またはアルゴンガス）中で、1時間程度800～900℃にて加熱して、アルミナベレット上のルテニウムおよび白金を合金化させて（ステップS160）、CO選択酸化触媒を完成させる。

【0055】この製造方法において、アルミナベレットへのルテニウムおよび白金の担持密度は、滴下に用いる水溶液中の塩化ルテニウムの量および塩化白金の量と、ベレット量との比率を変えることによって任意の担持密度とすることができる。この担持密度が低すぎると一酸化炭素濃度を低減する効果が不十分となるおそれがあるが、担持密度が高すぎても担持密度に見合った一酸化炭素濃度の低減効果が得られなくなる。本実施例では担持密度を、0.5wt%ないし1wt%とした。

【0056】また、上記製造方法では、ルテニウムをアルミナベレット上に担持させるのに用いるルテニウム塩として、塩化ルテニウムを用いたが、硝酸ルテニウム、ヨウ化ルテニウム、塩化ルテニウム酸、塩化ルテニウム酸アンモニウム、水酸化ルテニウム、ルテニウム酸カリウムなどを単独あるいは2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、白金をアルミナベレット上に担持させるのに用いる塩も、塩化白金以外の白金塩を用いることとしてもよい。

【0057】なお、アルミナベレットに白金およびルテ

ニウムを担持させた触媒の製造は、上記以外の製造方法によってもよく、充分な触媒活性が得られればよい。例えば、上記製造方法では、白金よりも先にルテニウムをアルミナベレット上に担持させることとしたが、白金をルテニウムより先に担持させる構成としてもよい。あるいは、蒸留水に浸漬したアルミナベレットを攪拌しているところへ、ルテニウム塩水溶液と白金塩水溶液とを同時に滴下し、ルテニウムと白金を同時にベレット上に吸着させることとしてもよい。また、上記した白金-ルテニウム触媒の製造方法では、ルテニウムと白金の両方をアルミナベレット上に担持させた後で還元処理を行なうこととしたが、異なる方法によってもよい。例えば、ルテニウムを担持させた後に一旦還元処理を行ない、その後、改めて白金を担持させて、再び還元処理を行なうこととしてもよい。

【0058】このようにして、白金とルテニウムの混合比が異なる白金-ルテニウム合金を備える5種類の触媒を製造した。これらは、図3に示したCO選択酸化部34におけるA2領域からA6領域に充填される触媒であり、ルテニウムと白金との混合比（以下、混合比はモル比である）が、それぞれ、95：5、70：30、50：50、30：70、5：95となっている。ここで、白金-ルテニウム合金中における白金とルテニウムとの混合比率は、図4に示したステップS110において用いる塩化ルテニウム水溶液中のルテニウムと、ステップS130において用いる塩化白金水溶液中の白金とのモル比によって調節した。

【0059】なお、CO選択酸化部34のA1領域とA7領域には、それぞれ、ルテニウムだけを担持するアルミナベレットと、白金だけを担持するアルミナベレットが充填されているが、これらは、図4に示したCO選択酸化触媒の製造方法において、一方の触媒金属を担持させる工程を省略することにより製造することができる。すなわち、図4に示した製造方法において、アルミナベレット上にルテニウム塩を吸着させる工程（ステップS100、S110）、あるいは白金塩を吸着させる工程（ステップS120、S130）を行なわないことにより、他方の触媒金属だけを備えるCO選択酸化触媒を製造することができる。なお、このような場合には、ステップS160の合金化の工程も不要となる。このようにして製造した7種のCO選択酸化触媒を、ルテニウムと白金の濃度順に、所定の容器内に順次充填することによって、図3に示した構成のCO選択酸化部34を得ることができる。

【0060】次に、触媒金属中における白金とルテニウムの割合と、これらをCO選択酸化触媒として用いたときに充分に一酸化炭素濃度を低減可能となる温度範囲との関係について説明する。白金とルテニウムとを含有する割合が異なる10種類のCO選択酸化触媒を用意し、これらについて、充分に水素リッチガス中の一酸化炭素

濃度を低減することができる温度範囲を調べた結果を以下に示す。

【0061】まず、既述したCO選択酸化触媒の製造方法と同様の方法に従い、白金とルテニウムとの混合比が、それぞれ、100:0, 95:5, 90:10, 85:15, 70:30, 50:50, 15:85, 10:90, 5:95, 0:100であるCO選択酸化触媒を製造した。これらの触媒を、それぞれ、容積が約10cm³の反応容器内に充填した。触媒を充填したこれらの反応容器に、一酸化炭素を含有し水素リッチなモデルガスを供給し、それぞれの触媒がCO濃度を低減する性能を調べた。用いたモデルガスの組成は、本実施例の燃料電池装置10が備える改質部32から供給される改質ガスと同様の組成となるように設定した。すなわち、CO=0.5%、CO₂=24.5%、H₂=75%という組成のモデルガスを用い、これを60℃の水を用いて加湿し（水とメタノールの比を2として改質反応を行なって得られる改質ガスの加湿状態に相当）、さらに、酸素と一酸化炭素のモル比が3となる量の空気をこのモデルガスに混合して、触媒を充填したそれぞれの反応容器に供給した。なお、このときのガス流量は800cm³/minとした。上記ガスを供給された反応容器の出口部から排出されるガス中のCO濃度は、ガスクロマトグラフにより測定した。触媒を充填した各反応容器を、種々の温度に保ちながら、各反応容器から排出されるガス中のCO濃度を調べることによって、それぞれの触媒が、十分にCO濃度を低減可能となる温度範囲を調べた。

【0062】本実施例の燃料電池装置10が備える燃料電池20のような固体高分子型燃料電池では、供給される燃料ガス中の許容可能な一酸化炭素濃度は、既述したように約1ppmである。そこで、十分にCO濃度が低減される温度範囲として、反応容器から排出されるガス中の一酸化炭素濃度が1ppm以下となる温度範囲を、それぞれの触媒について調べた。その結果を図5に示す。図5に示すように、CO濃度を1ppm以下に低減可能となる温度範囲は、白金触媒が70～80℃と最も低く、ルテニウム触媒が160～180℃と最も高い。白金-ルテニウム合金触媒は、これらの中間の温度範囲を示すが、その温度範囲は、ルテニウムと白金との混合比（合金比率）に対応した値を示し、白金の比率が高いほど低く、ルテニウムの比率が高いほど高い温度範囲を示す。これらの結果から、ルテニウムと白金との合金比率を適宜選択し、さらに白金触媒とルテニウム触媒とを組み合わせることによって、70℃～180℃までの任意の温度において、CO濃度を低下させる活性が充分となるCO選択酸化触媒を得ることができる。

【0063】本実施例のCO選択酸化部34は、このようにルテニウムと白金の比率の異なる触媒を組み合わせるによって、その上流側領域と下流側領域と

では、CO濃度を十分に低減可能となる温度範囲が異なる構成となっている。既述したように、改質ガスを生成する改質部32は、200～300℃の温度範囲で運転されるため、CO選択酸化部34に供給される改質ガスの温度は約180℃程度となる。CO選択酸化部34において改質ガスが供給される上流側のA1領域には、十分にCO濃度を低減することができる温度範囲が160～180℃であるルテニウム触媒が充填されているため、改質部32から供給された約180℃の改質ガスを用いて、十分に高い活性でCO選択酸化反応を開始させることができる。

【0064】ここで、(7)式に示したCO選択酸化反応は発熱反応であり、CO選択酸化部34は、図示しない冷却装置を備えることによって積極的に冷却を行ない、内部を所望の温度範囲に保っている。冷却の方法としては、例えば、メタノールや水によって冷却する方法を採ることができる。すなわち、メタノールタンク12および水タンク14から供給されるメタノールおよび水を、改質部32に供給する前にCO選択酸化部34の外周部を循環させて、熱交換を行なわせることによって、CO選択酸化部34を冷却することができる。メタノールおよび水は既述した蒸発器によって気化された後に改質部32に供給されるため、このメタノールおよび水をCO選択酸化部34での熱交換によって予め昇温させることによって、蒸発器で要するエネルギーを節減することができる。また、メタノールおよび水を用いてCO選択酸化部34を積極的に冷却することによって、CO選択酸化部34を通過する改質ガスの温度を、発熱反応を進行しているにもかかわらず低下させることができる。CO選択酸化部34の内部には、制御部70に接続された温度センサ35が設けられており、この温度センサ35によって、CO選択酸化部34の内部温度を検出している。温度センサ35が検出した結果に基づいて、CO選択酸化部34の外周部を循環させるメタノールおよび水の流量を制御することによって、CO選択酸化部34の内部温度を所望の温度範囲とすることができる。

【0065】本実施例のCO選択酸化部34では、温度センサ35によって上記A7領域の温度を検出し、CO選択酸化部34の外周部を循環させるメタノールおよび水の量を調節して、CO選択酸化部34から排出される燃料ガスの温度が約70℃となるように制御している。CO選択酸化部34から燃料ガスの供給を受ける燃料電池20は、固体高分子型燃料電池であり、本実施例ではその運転温度は約70℃であるため、CO選択酸化部34から排出される燃料ガスの温度を70℃程度とすることによって、この燃料ガスを、特に温度調節することなく直接燃料電池20に導入することが可能となる。本実施例のCO選択酸化部34は、下流側のA7領域において、CO選択酸化反応を促進する活性が充分に高くなる温度範囲が70～80℃である白金触媒を備え、内部の

温度を上記したようにメタノールおよび水によって冷却し、燃料ガスが排出される出口部付近のA7領域の温度を70～80℃に調節することによって、下流側領域においてもCO選択酸化反応を促進する活性を十分に確保し、十分にCO濃度が低減されて望ましい温度に降温した燃料ガスを、燃料電池20に供給することができる。なお、CO選択酸化部34に設ける冷却部の冷却の方法としては、上記したメタノールや水を用いる方法の他、空冷や油冷など他の方法によることとしてもよい。

【0066】CO選択酸化部34において、上記A1領域とA7領域の間の領域には、白金-ルテニウム合金触媒が充填されており、この白金-ルテニウム合金触媒は、上流側ほどルテニウムの割合が高く、下流側ほど白金の割合が高くなるように配置されている。既述したように、白金-ルテニウム合金触媒では、CO選択酸化反応を促進する活性が高くなる温度範囲は、70～180℃の温度範囲内で、ルテニウムの割合が高いほど高くなり、白金の割合が高いほど低くなる。本実施例のCO選択酸化部34では、上流側からは約180℃の改質ガスが供給され、下流側から排出される燃料ガスの温度が70～80℃になるように、冷却装置を設けることによって内部を冷却しているため、CO選択酸化部34の内部では、上流側から下流側に向かって180℃～70℃の温度勾配ができる。従って、CO選択酸化部34内に設けられたCO選択酸化触媒では、常に、CO選択酸化反応を促進する活性が十分に高い状態が維持される。

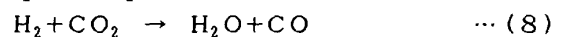
【0067】以上のように構成された本実施例のCO選択酸化部34では、白金-ルテニウム合金触媒において、白金とルテニウムとの混合比率を調節することによって、CO選択酸化反応を十分に促進可能となる温度範囲を、80℃～160℃程度という広い範囲内で所望の温度範囲とすることができる。従来、複数の触媒金属を混合した触媒において、十分な活性が得られる温度範囲として、混合した触媒金属の中間的な値を示す触媒は知られていなかった。白金-ルテニウム合金触媒では、このように両者の混合比を調節して用いることによって、CO選択酸化反応を促進する活性が十分に高くなる温度範囲を所望の温度範囲とし、白金とルテニウムとの混合比が異なる白金-ルテニウム合金触媒を組み合わせる用いることによって、CO選択酸化反応を促進する活性が十分に高くなる温度範囲がより広いCO選択酸化部を構成することができる。特に、このような白金-ルテニウム合金触媒に加えて、白金触媒とルテニウム触媒とを併せて用いれば、70℃～200℃という広い温度範囲に対応して、CO選択酸化反応を十分に促進する活性を確保することができる。

【0068】特に本実施例のCO選択酸化部34では、上流側にルテニウム触媒、下流側に白金触媒を配設し、その中間部には、上流側ほどルテニウムの割合が高い白金-ルテニウム合金触媒を配設している。CO選択酸化

部34では、改質部32で生成された改質ガスをそのまま導入し、燃料ガスが排出される下流側領域の温度を燃料電池20の運転温度に対応して制御することにより、上流側から下流側にかけて180～70℃の温度勾配ができるが、上記した構成のCO選択酸化触媒を備えることにより、CO選択酸化部34全体で、CO選択酸化反応を促進する十分に高い活性を得ることができる。また、CO選択酸化部34が備えるCO選択酸化触媒の構成を、改質部32から供給される改質ガスの温度と、燃料電池20の運転温度に合わせて設定することにより、改質部32からCO選択酸化部34に改質ガスを供給する流路、あるいはCO選択酸化部34から燃料電池20に燃料ガスを供給する流路において、ガスの温度を調節する構成が不要となり、燃料電池装置10全体の構成を簡素化することができる。また、燃料電池20に接続される負荷の大きさが変動し、CO選択酸化部34内で進行するCO選択酸化反応の量が変動して、CO選択酸化部34内の発熱量が変動する場合にも、燃料ガスが排出される出口部に近いA7領域の温度が70～80℃となるように上記冷却装置を制御することによって、CO選択酸化部34内には上記した温度勾配ができ、CO選択酸化部34全体で、CO選択酸化反応を促進する活性を十分に確保することができる。

【0069】また、本実施例のCO選択酸化部34では、温度が高い上流側でルテニウム触媒の割合を高くし、温度が低い下流側で白金触媒の割合を高くすることにより、逆シフト反応によって一酸化炭素が生成されて燃料ガス中のCO濃度が上昇してしまうのを抑えることができるという効果を得ることができる。CO選択酸化触媒は、(7)式に示したCO選択酸化反応に加えて、既述した(5)式に示す一酸化炭素の変成反応（以下、シフト反応と呼ぶ）および(5)式の逆反応（以下、逆シフト反応と呼ぶ）を促進する活性を有し、この逆シフト反応によって一酸化炭素の生成が行なわれてしまう。(5)式に示した一酸化炭素の変成反応の逆反応を以下の(8)式に示す。ここで、(5)式のシフト反応は発熱反応であり、(8)式の逆シフト反応は吸熱反応である。

【0070】

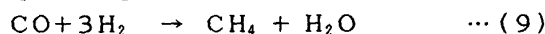


【0071】この(5)式および(8)式に示す反応は可逆反応であって、反応物および生成物を構成するいずれかの物質の濃度や周囲の温度などが変化して平衡が移動すると、(5)式と(8)式に示すいずれかの反応が活発化する。例えば、白金触媒では100～160℃においては、吸熱反応である(8)式の逆シフト反応が進行して一酸化炭素が生成されてしまう。本実施例のCO選択酸化部34では、白金触媒の割合が高い下流側では、温度が低くなるように制御されており、特に出口部付近では70～80℃にまで降温されるため、逆シフト

反応のためにCO濃度の低減が不十分になってしまうおそれがない。

【0072】また、触媒温度が高く、逆シフト反応が起こりやすくなる上流側は、ルテニウム触媒の割合が高いが、このルテニウム触媒は、上記した反応に加えて、一酸化炭素をメタン化する反応を促進する活性もさらに備えている。したがって、触媒温度が高いCO選択酸化部34の上流側において、逆シフト反応によって非所望の一酸化炭素が生成されても、一酸化炭素のメタン化反応によってこの一酸化炭素は消費され、燃料ガス中の一酸化炭素濃度が上昇してしまうことがない。以下の(9)式に、一酸化炭素のメタン化反応を示す。

【0073】



【0074】なお、本実施例のCO選択酸化部34では、内部を7つの領域に分割し、それぞれの領域において、触媒中の白金とルテニウムとの割合を変える構成としたが、上記とは異なる数に分割することとしても構わない。また、それぞれの領域の大きさを同じにする必要はなく、CO選択酸化部内の温度分布状態に合わせ、各領域の大きさや、それぞれの領域が備える触媒中の白金とルテニウムの割合を調節すればよい。白金とルテニウムとの混合比率を適宜選択し、内部を複数の領域に分割したCO選択酸化部において、内部の温度分布状態に合わせて、それぞれの領域で白金とルテニウムとの混合比率が異なるCO選択酸化触媒を配置するならば、CO選択酸化部全体で、CO選択酸化反応を促進する活性を充分に確保することができる。

【0075】上記第1実施例では、白金とルテニウムとを合金化した触媒を用いたが、合金化を行わない場合にも、白金とルテニウムの混合比を調節することによって、所望の温度範囲においてCO選択酸化反応を充分に促進する活性を有する触媒を得ることができる。さらに、合金化を行わない場合には、触媒の単位体積あたりで、CO濃度を低減する処理を行なうことができるガスを増やすことができる。以下に、第2実施例として、合金化を行わない白金-ルテニウム触媒を備えるCO選択酸化部について説明する。

【0076】まず、白金-ルテニウム触媒において合金化を行なう場合と行わない場合の触媒性能について説明する。通常、複数の触媒金属からなる触媒においては、合金化を行なうことによって各触媒金属（元素）間の距離を縮め、反応を促進する活性を高めて、触媒性能を向上させることができる。しかしながら、上記合金化を行なうと、担体上に担持された触媒金属粒子の粒径が大きくなり、全体として触媒の総表面積が小さくなってしまふ。触媒の総表面積は、触媒が単位体積あたりに処理可能なガス量（CO濃度を充分に低減させることができる改質ガスの量）に影響するため、触媒金属の合金化は、触媒が単位体積あたりに処理可能なガス量を少なく

してしまうことが考えられる。

【0077】触媒が単位体積あたりに処理可能なガス量に対する合金化の影響を、実際に調べた結果を以下に示す。白金とルテニウムとのモル比が50:50である触媒を、合金化処理を行なうものと行わないものの2種類製造した。合金化を行なう白金-ルテニウム合金触媒は、第1実施例で説明した図4と同様の製造方法に従って製造した。合金化を行わない非合金化白金-ルテニウム触媒は、図4に示した製造方法において、ステップS160の合金化の処理だけを行わない製造方法によって製造した。

【0078】このようにして得た白金-ルテニウム合金触媒と、非合金化白金-ルテニウム触媒のそれぞれを、容積が約10cm³の反応容器内に充填し、これらの反応容器に、一酸化炭素を含有し水素リッチなモデルガスを供給し、それぞれの触媒がCO濃度を低減する性能を調べた。用いたモデルガスの組成は、第1実施例と同様に、CO=0.5%、CO₂=24.5%、H₂=75%という組成として、これを60℃の水を用いて加湿し、さらに、酸素と一酸化炭素のモル比が3となる量の空気をこのモデルガスに混合して、触媒を充填したそれぞれの反応容器に供給した。各反応容器は130℃に保ち、上記ガスを供給された反応容器の出口部から排出されるガス中のCO濃度を、ガスクロマトグラフにより測定した。ここで、各反応容器に供給するガス流量を変えて、各反応容器から排出されるガス中のCO濃度が1ppm以下となる最大の空間速度SV(space velocity、触媒単位体積あたりに処理するガス流量)を調べた。その結果を図6に示す。

【0079】図6に示すように、非合金化白金-ルテニウム触媒は、合金化した触媒に比べて、排出されるガス中のCO濃度が1ppm以下となる最大の空間速度がはるかに大きくなる。ここで、非合金化白金-ルテニウム触媒では、アルミナベレット上に担持された触媒金属粒子の粒径は、0.5~2nmとなっている。この触媒金属粒子の粒径は、既述した図4に示した製造方法の、ステップS150のルテニウムおよび白金を還元させる工程に対応する工程の還元温度などにより調節することができる。既述した本実施例の条件により非合金化白金-ルテニウム触媒を製造すると、触媒金属粒子の粒径は、上記した範囲となる。このような非合金化白金-ルテニウム触媒を、周知の合金化処理によって、既述した条件で合金化を行なって得た上記白金-ルテニウム合金触媒では、触媒金属の粒径は、1~20nmとなる。以上の結果から、合金化の処理を行なって、触媒金属の粒径が大きくなると共に触媒金属の総表面積が小さくなると、触媒の単位体積あたりに処理可能なガス量が少なくなると言うことができる。

【0080】上記した製造方法により、白金とルテニウムとの混合比の異なる非合金化触媒を製造し、これらの

触媒を順次充填して、第1実施例と同様のCO選択酸化部を製造することができる。第1実施例と同様に、上流側領域ほどルテニウムの混合比が高くなるように触媒を配置すれば、CO選択酸化反応を十分に促進することができる温度範囲が、上流側領域ほど高くなるCO選択酸化部を、非合金化白金-ルテニウム触媒を用いて構成することができる。例えば、図3に示したCO選択酸化部34と同様に、改質ガスの入り口部付近にはルテニウム触媒を、燃料ガスの出口部付近には白金触媒を配置し、その中間領域には、非合金化白金-ルテニウム触媒を、上流側ほどルテニウムの割合が高くなるように配置すれば、180℃～70℃に徐々に温度が低下するように制御される改質ガスにおいて、十分にCO選択酸化反応を進行させることができる。

【0081】以上のように構成された第2実施例のCO選択酸化部によれば、白金-ルテニウム触媒において合金化の処理を行わず、担体上に担持される触媒金属の粒径が0.5～2nmと小さいため、触媒の総表面積が大きくなり、空間速度SVをより大きくすることができる。空間速度SVが大きくなることにより、触媒の単位体積あたりに処理可能な改質ガス量が増え、CO選択酸化部全体をより小型化することができるという効果を奏する。

【0082】なお、非合金化白金-ルテニウム触媒の製造方法は、上記した方法に限るものではなく、触媒金属としての白金とルテニウムの粒径を十分に小さく（例えば粒径が0.5～2nmの範囲となるように）形成することができれば、異なる方法によることとしてもよい。高温で加熱する合金化処理を行わないことにより、粒子が小さい状態を維持することができ、触媒の総表面積が大きくなることによる効果を得ることができる。

【0083】上記第2実施例では、非合金化白金-ルテニウム触媒を製造する際に、アルミナベレット上にルテニウムを先に担持させたが、白金を先に担持させてもよく、また、白金とルテニウムとを同時に担持させることとしてもよい。いずれの場合にも、触媒金属の粒径を十分に小さくすることによって、触媒の単位体積あたりに処理可能な改質ガス量が増えるという効果を得ることができる。ここで、担体上に触媒金属を担持させる際に、白金とルテニウムとの割合が同じであっても、どちらを先に担体上に担持させるかによって、製造される非合金化白金-ルテニウム触媒の性質を変えることができる。すなわち、白金とルテニウムの割合が同じであっても、一方の触媒金属を後から担持させることによって、後から担持させた触媒金属の性質がより強く現われるCO選択酸化触媒を得ることができる。以下に、このような構成を、第3実施例として説明する。

【0084】まず、白金とルテニウムとを担体上に担持させる順序を変えた場合の、非合金化白金-ルテニウム触媒の性能を比較した結果を以下に示す。ルテニウムを

先に担持させて得られる触媒は、第2実施例で説明した非合金化白金-ルテニウム触媒と同様の方法によって製造した。すなわち、図4に示したCO選択酸化触媒の製造方法において、ステップS160の合金化の工程を行わない製造方法によって製造した。また、白金を先に担持させる触媒は、上記製造方法において、さらに、ステップS110のルテニウム塩の吸着の工程と、ステップS130の白金塩の吸着の工程とを入れ替えて行なうことによって製造した。

【0085】このようにして、白金とルテニウムとの割合を変えて、ルテニウムを先に担持させた非合金化白金-ルテニウム触媒（以下、ルテニウム先担持触媒と呼ぶ）と、白金を先に担持させた非合金化白金-ルテニウム触媒（以下、白金先担持触媒と呼ぶ）とを製造した。すなわち、ルテニウム先担持触媒と白金先担持触媒のそれぞれについて、白金とルテニウムとの比が、90:10、50:50、15:85のものをそれぞれ製造し、その性能を比較した。製造したそれぞれの触媒を、容積が約10cm³の反応容器内に充填し、これらの反応容器に一酸化炭素を含有し水素リッチなモデルガスを供給し、それぞれの触媒がCO濃度を低減する性能を調べた。用いたモデルガスの組成は、第1実施例と同様に、CO=0.5%、CO₂=24.5%、H₂=75%という組成として、これを60℃の水を用いて加湿し、さらに、酸素と一酸化炭素のモル比が3となる量の空気をこのモデルガスに混合して、触媒を充填したそれぞれの反応容器に供給した。なお、このときのガス流量は800cm³/minとした。上記ガスを供給された反応容器の出口部から排出されるガス中のCO濃度を、ガスクロマトグラフにより測定した。触媒を充填した各反応容器を、種々の温度に保ちながら、上記したように排出されるガス中のCO濃度を調べることによって、それぞれの触媒が、十分にCO濃度を低減可能となる温度範囲を調べた。

【0086】図7は、反応容器から排出されるガス中の一酸化炭素濃度が1ppm以下となる温度範囲を、それぞれの触媒について調べた結果を示す。図7に示すように、ルテニウムの割合が高いほど、CO濃度を1ppm以下に低減可能となる温度範囲は高くなるが、ルテニウムと白金の割合が同じ場合には、白金を先に担持させて製造した触媒の方が、CO濃度を1ppm以下に低減可能となる温度範囲は高くなる。すなわち、ルテニウムはより高温側でCO濃度を低減する性能に優れ、白金はより低温側でCO濃度を低減する性能に優れるが、ルテニウムと白金とを別々に担体上に担持させてCO選択酸化触媒を製造する場合には、後から担持させた触媒金属の性質がより強く現われるということができる。

【0087】このように、ルテニウムと白金の担持順序によって、CO選択酸化反応を十分に促進することができる温度範囲が変わることから、同じ性能のCO選択酸

化部を形成する場合にも、ルテニウムと白金の担持順序によって、必要となる各触媒金属量が異なる。既述した実施例と同様に、上流側領域から下流側領域にかけて、ルテニウムと白金との割合が徐々に変化するように触媒を配置し、CO選択酸化活性を十分に促進可能となる温度範囲が、上流側領域から下流側領域にかけて徐々に低下するようなCO選択酸化部を形成する場合に、ルテニウム先担持触媒を用いる場合と白金先担持触媒を用いる場合とで、各触媒金属の必要量がどのように違うかを以下に示す。

【0088】図8は、第1実施例で説明した図3のCO選択酸化部34と同様の構成を有するCO選択酸化部を、非合金化白金-ルテニウム触媒を用いて構成する場合に、ルテニウム先担持触媒を用いる場合と白金先担持触媒を用いる場合のそれぞれにおいて、ルテニウムと白金の割合をどのように変えて配置すれば同様の性能を得ることができるかを表わす説明図である。第1実施例と同様に、改質ガスが導入される入り口部付近のA1領域にはルテニウム触媒を、燃料ガスが排出される出口部付近のA7領域には白金触媒を配設し、その中間領域には、上流側から徐々に低下する運転温度に対応するように、ルテニウムの割合を徐々に減らして5段階の非合金化白金-ルテニウム触媒を配設する。A2～A6という中間領域で同じ運転温度に対応するように、ルテニウム先担持触媒と白金先担持触媒のそれぞれにおいて、ルテニウムと白金との比率を定めると、図8に示すように、同じ領域であっても、ルテニウム先担持触媒の方が、ルテニウムの割合をより高く設定する必要がある。

【0089】以上説明したように、非合金化白金-ルテニウム触媒を用いてCO選択酸化部34と同様のCO選択酸化部を構成する場合には、白金とルテニウムのどちらを先に担持させるかによって、どちらの触媒金属をより多く用いるかを調節することができる。特に、ルテニウムを先に担持させる場合には、CO選択酸化部を構成するために要する触媒金属として、高価な白金の所要量を減らすことができるため、CO選択酸化部を製造するためのコストを低減することができるという効果をも奏する。

【0090】なお、既述した各実施例では、CO選択酸化触媒は、アルミナペレット上に触媒金属である白金とルテニウムとを担持させる構成としたが、異なる構成とすることもできる。例えば、メタルハニカムを担体として用い、メタルハニカムの表面をアルミナでコートして、その上に触媒金属を担持させる構成とすることもできる。このような場合にも、CO選択酸化部内部で、白金とルテニウムとの混合比率が異なる領域を形成することによって、CO選択酸化反応を十分に促進可能となる温度領域が異なる複数の領域からなるCO選択酸化部を構成することができる。特に、白金とルテニウムとの合金化を行わず、触媒金属粒子の粒径を小さい状態とし

たり、合金化を行わない場合にそれぞれの触媒金属の担持順序を適宜選択する場合には、既述した実施例と同様の効果を得ることができる。

【0091】上記した各実施例のCO選択酸化触媒では、白金およびルテニウムをそれぞれ第1および第2の触媒金属として用い、両者の混合される割合によって、十分にCO選択酸化反応を促進する温度範囲を定めることとした。ここで、上記第1および第2の触媒金属の混合割合によって、十分にCO選択酸化反応を促進する温度範囲が定まる性質を変えないならば、一酸化炭素選択酸化触媒は、第1および第2の触媒金属に加えて、さらに他の触媒金属などの成分を含有していても構わない。

【0092】以上本発明の実施例について説明したが、本発明はこうした実施例に何等限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において種々なる様態で実施し得ることは勿論である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の好適な一実施例である燃料電池装置10の構成を表わすブロック図である。

【図2】燃料電池20における単セル28の構成を表わす断面模式図である。

【図3】CO選択酸化部34の構成を表わす説明図である。

【図4】CO選択酸化触媒の製造方法を表わすフローチャートである。

【図5】ルテニウムと白金の合金比率が異なる触媒について、一酸化炭素濃度を1ppm以下に低減可能となる温度範囲を調べた結果を示す説明図である。

【図6】空間速度に対する合金化処理の影響を調べた結果を表わす説明図である。

【図7】ルテニウム先担持触媒と白金先担持触媒について、一酸化炭素濃度を1ppm以下に低減可能となる温度範囲を調べた結果を示す説明図である。

【図8】CO選択酸化部を形成する際に、ルテニウム先担持触媒を用いる場合と白金先担持触媒を用いる場合とで、必要とする各触媒金属量の違いを示す説明図である。

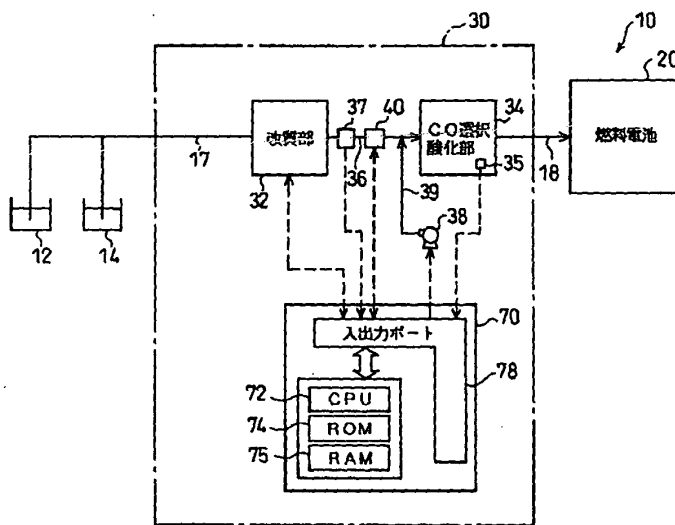
【符号の説明】

- 10…燃料電池装置
- 12…メタノールタンク
- 14…水タンク
- 17…原燃料供給路
- 18…燃料ガス供給路
- 20…燃料電池
- 21…電解質膜
- 22…カソード
- 23…アノード
- 24, 25…セパレータ
- 24P…燃料ガス流路
- 25P…酸化ガス流路

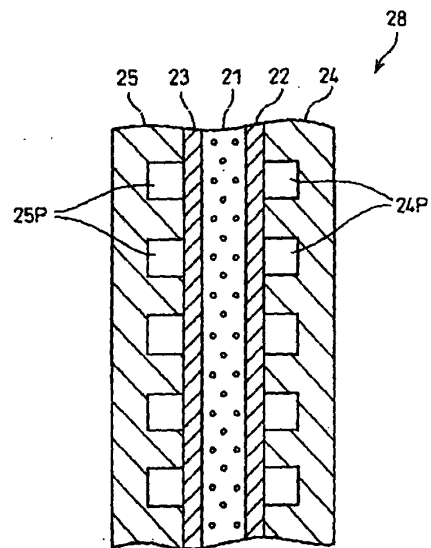
28…単セル
30…燃料改質装置
32…改質部
34…CO選択酸化部
35…温度センサ
36…改質ガス供給路
37…ガス流量センサ
38…ブロワ

39…導入管
40…酸化炭素センサ
70…制御部
72…CPU
74…ROM
76…RAM
78…入出力ポート

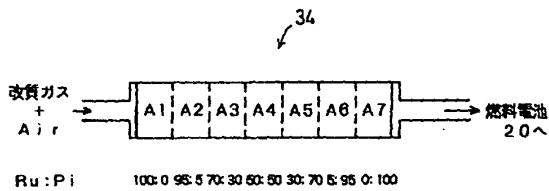
【図1】



【図2】



【図3】



【図6】

	CO濃度が1ppm以下 となる最大SV
非合金化触媒	40,000 h ⁻¹
合金化触媒	20,000 h ⁻¹

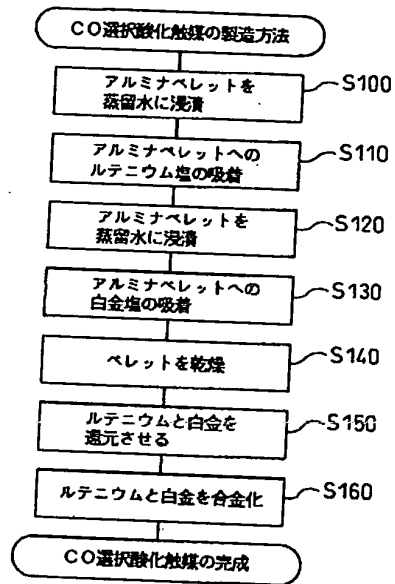
【図5】

(合金)比率 Pt:Ru	CO濃度が1ppm以下 となった触媒温度
100:0	70~80℃
95:5	80~90℃
90:10	90~100℃
85:15	100~130℃
70:30	110~140℃
50:50	120~140℃
15:85	120~150℃
10:90	130~150℃
5:95	140~160℃
0:100	160~180℃

【図8】

	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7
Ru先担持触媒 でのRu:Pt	100:0	95:5	85:15	70:30	50:50	30:70	0:100
Ru先担持触媒 でのRu:Pt	100:0	95:5	70:30	50:50	30:70	5:95	0:100

【図4】



【図7】

Pt:Ru	担持順	CO濃度が1ppm以下となった触媒温度
90:10	Pt先	100～110℃
90:10	Ru先	80～90℃
50:50	Pt先	130～150℃
50:50	Ru先	100～120℃
15:85	Pt先	140～160℃
15:85	Ru先	110～130℃